

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

N° 1.208.145

Classification internationale : B 01 d — C 07 c

Procédé pour la cristallisation d'acide adipique.

Société dite : STAMICARBON N. V. résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 8 décembre 1958, à 14^h 26^m, à Paris.

Délivré le 7 septembre 1959. — Publié le 22 février 1960.

(Demande de brevet déposée aux Pays-Bas le 9 décembre 1957, au nom de la demanderesse.)

La présente invention est relative à un procédé pour la cristallisation d'acide adipique par refroidissement d'une solution d'acide adipique jusqu'à ce qu'une suspension de cristaux se produise à partir de celui-ci.

La cristallisation d'acide adipique offre de grandes difficultés. C'est ainsi qu'il arrive souvent qu'il se forme, lors de la cristallisation d'acide adipique, un produit laiteux dans lequel se trouvent des particules cristallines ayant des dimensions tellement petites qu'elles sont très difficiles à séparer de la lessive-mère. Une difficulté encore plus grande réside dans le fait que des croûtes de cristaux se déposent sur la surface réfrigérante, en sorte que la transmission de chaleur et, en conséquence, la vitesse de la cristallisation deviennent minima. On est ainsi obligé de mettre périodiquement l'appareillage de cristallisation hors service et de le nettoyer; ou bien il faut munir l'appareillage de cristallisation de moyens pour enlever en continu les dépôts de cristaux, ce qui entraîne les désavantages d'une importante usure et d'un appareillage compliqué.

On a déjà proposé (voir brevet canadien n° 512.911 du 4 novembre 1952) d'introduire, suivant un processus cyclique, la solution chaude d'acide adipique d'abord dans une zone dans laquelle cette solution est sursaturée par refroidissement et ensuite dans une zone dans laquelle a lieu la cristallisation, en veillant à la fois à ce qu'une certaine concentration en acides autres que l'acide adipique soit maintenue dans la lessive-mère et à ce que la cristallisation soit effectuée à une température de 40-70 °C.

Or, on a découvert une méthode pour réaliser la cristallisation d'acide adipique de telle façon qu'on n'obtienne pas de produit laiteux et que les dépôts sur la surface réfrigérante soient évités. Le procédé suivant l'invention, dans lequel l'acide adipique est cristallisé par refroidissement d'une solution d'acide adipique jusqu'à ce qu'une suspension de cristaux se forme à partir de cette solution, la suspension de cristaux obtenue et/ou la lessive-mère

obtenue à partir de celle-ci par séparation des cristaux étant partiellement recyclées, se caractérise en ce que la solution d'acide adipique est refroidie par mélange avec la suspension de cristaux et/ou la lessive-mère recyclées, jusqu'à une température inférieure à 30 °C, après quoi la suspension de cristaux obtenue par ce mélange est conduite dans un réfrigérant dans lequel elle est refroidie davantage. On arrive ainsi à ce que la chaleur, qu'on doit évacuer pour réaliser le refroidissement de la solution et la cristallisation de l'acide adipique, est évacuée de manière telle que les dépôts sur la surface réfrigérante soient évités. Si la suspension de cristaux traverse le réfrigérant extérieur à une température de plus de 30 °C, les dépôts sur la surface réfrigérante sont difficiles à éviter.

De préférence, le procédé selon l'invention est réalisé de manière telle que le mélange de la solution d'acide adipique avec la suspension de cristaux et/ou la lessive-mère recyclées s'effectue en étapes de façon telle qu'une température de 35 à 70 °C soit maintenue dans la première étape. On a alors l'avantage que les cristaux formés sont en moyenne considérablement plus grands, parce que la majeure partie de ceux-ci est formée à une température de plus de 35 °C.

Il faut remarquer qu'il est connu en soi (voir brevet canadien n° 512.911 du 4 novembre 1952) que la grandeur des cristaux d'acide adipique augmente selon que les cristaux se produisent à une température plus élevée. A des températures plus élevées, la vitesse d'accroissement des cristaux augmente, tandis que la vitesse de formation de noyaux diminue, en sorte qu'il se forme de plus grands cristaux. Le procédé préféré selon l'invention se caractérise en ce que l'avantage de la cristallisation à une température plus élevée, à savoir la formation de plus grands cristaux, est en majeure partie obtenue, tandis que le désavantage du refroidissement indirect de la solution à une température plus élevée, à savoir le dépôt presque inévitable sur les serpentins de refroidissement à une température plus élevée, est totalement supprimé parce

que le refroidissement à cette température plus élevée n'a pas lieu par voie indirecte, mais par voie directe.

Pour la préparation technique d'acide adipique la cristallisation est généralement à deux reprises. La première cristallisation s'effectue à partir de la solution dans laquelle l'acide adipique s'est formé par oxydation de cyclohexanol par exemple. Quand cette oxydation est effectuée avec de l'acide nitrique en excès, cette solution contient de l'acide nitrique. Selon l'invention, on préfère effectuer la cristallisation de l'acide adipique dans une solution contenant de l'acide nitrique de telle façon que la solution d'acide adipique soit mélangée en deux phases avec de la suspension de cristaux. Dans ce cas, le recyclage de la lessive-mère (sans cristaux) est supprimé. On a alors l'avantage que la concentration en cristaux de la suspension à amener à la centrifugeuse a une valeur telle que la centrifugeuse peut fonctionner efficacement.

La seconde cristallisation s'effectue à partir d'une solution aqueuse. Cette cristallisation est, selon l'invention, réalisée en deux phases, la solution d'acide adipique étant, dans la première phase, mélangée avec de la lessive-mère et, dans la seconde phase, avec de la suspension de cristaux. On a alors l'avantage que la concentration en cristaux de la suspension à amener au réfrigérant a une valeur telle que la suspension est bien pompageable.

L'invention est illustrée à l'aide du dessin ci-annexé, dans lequel la figure 1 montre le procédé préféré pour la cristallisation d'acide adipique à partir d'une solution contenant de l'acide nitrique et la figure 2 montre le procédé préféré pour la cristallisation à partir d'une solution aqueuse, les deux procédés étant représentés schématiquement à seul titre d'exemple.

A la figure 1, la solution chaude d'acide adipique 1 est introduite conjointement avec une partie 2 de la suspension de cristaux 3, obtenue précédemment dans un premier cristallisateur 4 dans lequel il se forme une suspension de cristaux d'une température de 35-70 °C, suspension qui est amenée en continu et conjointement avec une autre partie 5 de la suspension de cristaux 3 déjà obtenue, au second cristallisateur 6. La suspension de cristaux sortant du second cristallisateur 6 et ayant une température inférieure à 30 °C est transportée par la pompe 7 vers un réfrigérant 8 dans lequel elle est refroidie davantage. Une partie 9 de la suspension de cristaux 3 sortant du réfrigérant 8 est amenée à une centrifugeuse 10 d'où sont évacués les cristaux d'acide adipique 11 et la lessive-mère 12.

A la figure 2, la solution chaude d'acide adipique 13 est amenée, conjointement avec une partie 14 de la lessive-mère déjà obtenue 15, à un premier cristallisateur 16, dans lequel il se

forme une suspension de cristaux ayant une température de 35-70 °C, qui est amenée en continu et conjointement avec une partie 17 de la suspension de cristaux 18 déjà obtenue, à un second cristallisateur 19. La suspension de cristaux sortant du second cristallisateur 19, suspension ayant une température inférieure à 30 °C, est transportée par une pompe 20 à un réfrigérant extérieur 21 dans lequel elle est refroidie davantage. Une partie 22 de la suspension de cristaux 18 sortant du réfrigérant extérieur 21 est amenée à la centrifugeuse 23 d'où sont évacués les cristaux d'acide adipique 24 et la lessive-mère 15. Une autre partie 25 de la lessive-mère 15 est évacuée du système.

On peut s'écartier de maintes façons des modes opératoires schématisés aux figures 1 et 2. C'est ainsi, par exemple, que la suspension de cristaux sortant du second cristallisateur peut être amenée en partie directement à la centrifugeuse. Par ailleurs, on peut naturellement disposer une surface réfrigérante autour du premier et/ou du second cristallisateur ou bien dans ceux-ci et maintenir entre l'agent de refroidissement et le contenu des récipients de cristallisation une différence de température tellement faible que les dépôts sur les serpentins restent minimes. Cependant, dans ce dernier cas, une très faible partie seulement de la chaleur à évacuer par le système peut être évacuée par ces serpentins.

L'invention est expliquée davantage à l'aide des deux exemples suivants.

Exemple 1. — 440 kg d'un liquide à 90 °C se composant de 330 kg d'acide nitrique à 53 % en poids et de 110 kg d'acide adipique dissous sont mélangés en continu et par heure dans un premier récipient de cristallisation avec 710 kg de suspension de cristaux à 15 °C, cette suspension se composant de 533 kg d'acide nitrique à 53 % en poids, de 10 kg d'acide adipique dissous et de 167 kg de cristaux (voir figure 1). La suspension de cristaux sortant du premier récipient de cristallisation et ayant une température d'environ 45 °C est mélangée dans un second vase de cristallisation avec une quantité de suspension de cristaux à 15 °C telle que la suspension sortant du second récipient de cristallisation ait une température d'environ 20 °C. Cette suspension est alors pompée à un débit de 7 500 kg/h environ à travers un réfrigérant en forme de tube, dans lequel la suspension subit un refroidissement de 5 °C. De cette suspension on amène 440 kg/h à la centrifugeuse, dans laquelle on sépare 104 kg de cristaux d'acide adipique. La formation d'un produit laiteux ou de dépôts sur la surface de refroidissement est supprimée.

Exemple 2. — 200 kg d'une solution d'acide adipique à 50 % en poids dans l'eau à 90 °C sont mélangés dans un premier récipient de cristallisation, par heure, avec 138 kg de lessive-mère ayant

une température de 12,5 °C. La suspension de cristaux sortant du premier récipient de cristallisation et ayant une température d'environ 65 °C est mélangée dans un second récipient de cristallisation avec une quantité de suspension de cristaux à 12,5 °C telle que la suspension sortant du second récipient de cristallisation ait une température d'environ 15 °C. Cette suspension est alors conduite à un débit de 8 500 kg/h environ, à travers un réfrigérant en forme de tube, dans lequel la suspension subit un refroidissement de 2,5 °C. De cette suspension on amène 338 kg/h à la centrifugeuse, dans laquelle on en sépare 98 kg de cristaux d'acide adipique. On évacue 102 kg de lessive-mère par heure. La formation d'un produit laiteux ou de dépôts sur la surface de refroidissement ne se présente pas.

RÉSUMÉ

La présente invention est relative à un procédé pour la cristallisation d'acide adipique par refroidissement d'une solution d'acide adipique jusqu'à ce qu'une suspension de cristaux soit produite, la suspension de cristaux obtenue et/ou la lessive-

mère obtenue par séparation des cristaux étant partiellement recyclées, ce procédé présentant les particularités suivantes considérées isolément ou en combinaison :

1° La solution d'acide adipique est refroidie, par mélange avec la suspension de cristaux et/ou la lessive-mère recyclées jusqu'à une température inférieure à 30 °C, après quoi la suspension de cristaux obtenue par ce mélange est conduite à travers un réfrigérant dans lequel elle est refroidie davantage;

2° Le mélange de la solution d'acide adipique avec la suspension de cristaux et/ou la lessive-mère s'effectue en plusieurs phases, une température de 35-70 °C étant maintenue dans la première phase;

3° La solution d'acide adipique est mélangée en deux phases avec de la suspension de cristaux;

4° On opère en deux phases, la solution d'acide adipique étant, dans la première phase, mélangée avec de la lessive-mère et, dans la seconde phase, avec de la suspension de cristaux.

Société dite : STAMICARBON N. V.

Par procuration :
P. REGIMBEAU et L.-A. DE BOISSE

N° 1.208.145

Société dite : Stamicarbon N. V.

Pl. unique

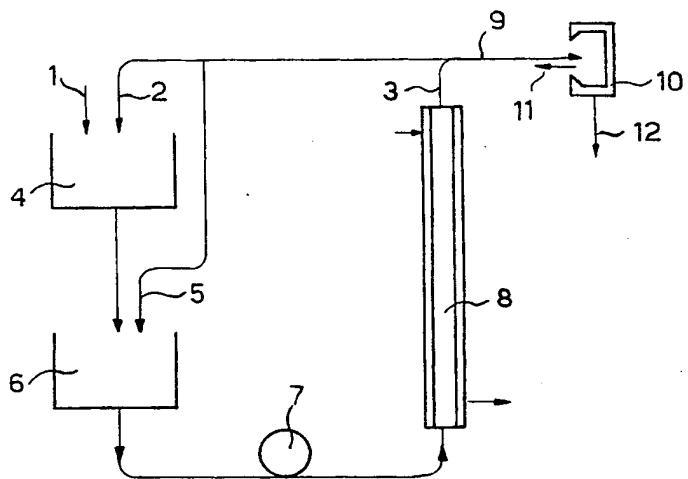


FIG. 1

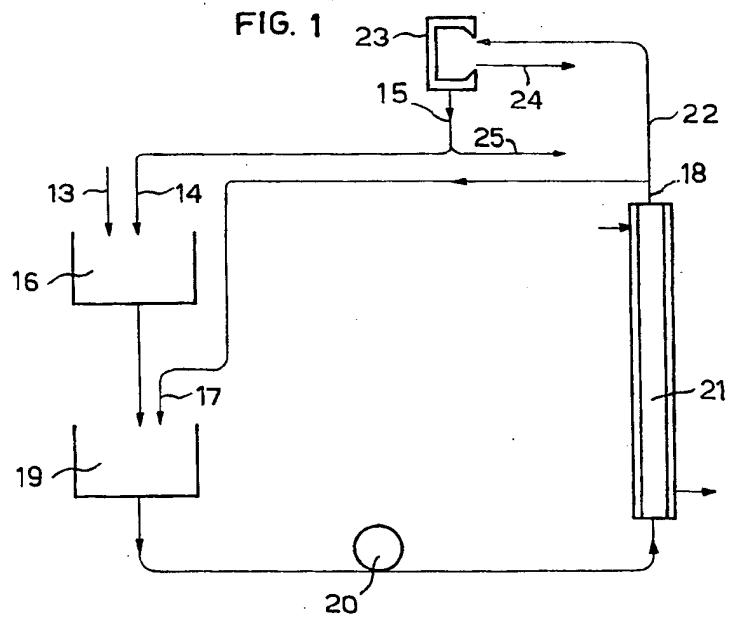


FIG. 2